



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química

Óxido de zircônio sulfatado:
preparação de um catalisador de alta
acidez e utilização na reação de
isomerização do n-hexano.

Aluna: Silvia Mariele de Borba

Orientador: Norberto Sanches Gonçalves

Co-Orientadora: Lucia K Noda

Florianópolis, Novembro de 2005.

*“Não me interessa o que você faz para viver.
Eu quero saber o que de fato você busca e, se é capaz
de ousar em encontrar as aspirações do seu coração.
Não me interessa a sua idade, eu quero saber se você
será capaz de se transformar num todo para poder
amar, viver seus sonhos, aventurar-se a estar vivo.
Eu quero saber se você pode ver a beleza mesmo
quando o dia não está belo, e se você pode conectar a
sua vida através da presença de Deus”.*

*Oriah, Sonhador das Montanhas.
Ancião Indígena.*

Agradecimentos

À Deus, pelo dom da vida,

À Universidade Federal de Santa Catarina,

Ao CNPq, pela bolsa concedida,

Ao Prof. Dr. Luiz F. D. Probst, por ter facultado o uso das instalações e equipamentos do Labocath (QMC308),

Ao Prof. Dr. O. Sala (IQ-USP), por ter facultado o uso do equipamento Raman,

Aos Profs. Drs. Norberto S. Gonçalves e Lúcia K. Noda pelo acompanhamento, pelo apoio e pela ajuda constantes durante a realização deste trabalho,

Ao Prof. Dr. Norberto S. Gonçalves pela orientação,

Aos colegas Antônio, Rusiene e Humberto pelo companheirismo, ajuda e valiosíssimas discussões no laboratório,

Aos meus pais e meu namorado, pelo apoio constante e incondicional,

Aos familiares, amigos e colegas,

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

Sumário

| | |
|---|-----------|
| RESUMO | 5 |
| 1. INTRODUÇÃO | 6 |
| 1.1. CATALISADORES | 6 |
| 1.2. SÓLIDOS SUPERÁCIDOS | 7 |
| 1.3. ÓXIDOS METÁLICOS SULFATADOS | 7 |
| 1.4. ÓXIDO DE ZIRCÔNIO | 8 |
| 1.5. ÓXIDO DE ZIRCÔNIO SULFATADO | 9 |
| 1.6. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO SULFATADO | 10 |
| 2. OBJETIVOS | 12 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 13 |
| 3.1. MATERIAIS | 13 |
| 3.2. MÉTODOS | 13 |
| 3.2.1. <i>Preparação do Óxido de Zircônio Sulfatado</i> | 13 |
| 3.2.1.1. <i>Preparação em duas etapas</i> | 14 |
| 3.2.1.2. <i>Preparação em uma etapa</i> | 14 |
| 3.2.2. <i>Caracterização</i> | 15 |
| 3.2.2.1. <i>Análise termogravimétrica</i> | 15 |
| 3.2.2.1. <i>Espectroscopia de absorção no infravermelho</i> | 15 |
| 3.2.2.3. <i>Espectroscopia Raman</i> | 16 |
| 3.2.2.4. <i>Teste catalítico: isomerização do n-hexano</i> | 16 |
| 3.2.2.4.1. <i>Ativação do catalisador</i> | 16 |
| 3.2.2.4.2. <i>Reação de isomerização do n-hexano</i> | 17 |
| 3.2.2.4.3. <i>Esquema da linha reacional utilizada</i> | 18 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 19 |
| 4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA | 19 |
| 4.1.1. <i>Figuras</i> | 19 |
| 4.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO | 22 |
| 4.2.1. <i>Figuras</i> | 23 |
| 4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN | 24 |
| 4.3.1. <i>Figuras</i> | 24 |
| 4.4. TESTES CATALÍTICOS | 27 |
| 4.4.1. <i>Figuras</i> | 27 |
| 5. CONCLUSÕES | 30 |
| 6. BIBLIOGRAFIA | 31 |

Resumo

São descritos neste trabalho os diferentes modos de preparo do catalisador óxido de zircônio sulfatado, bem como as caracterizações realizadas.

A preparação das amostras foi realizada através de dois procedimentos básicos, que consistiram na preparação do óxido e sua posterior sulfatação (duas etapas), ou efetuando-se a sulfatação durante o preparo do óxido (uma etapa).

A caracterização das amostras foi feita por análise termogravimétrica, espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia Raman e, principalmente, por medida da atividade catalítica na reação de isomerização do n-hexano.

Através das análises termogravimétricas, determinou-se o teor de sulfato e as temperaturas de perda de massa do sulfato das amostras. Verificou-se que as amostras preparadas em duas etapas e em uma única etapa apresentaram comportamentos diferentes na região de perda de sulfato.

Os resultados dos espectros no infravermelho revelam que o sulfato está ligado ao óxido na forma de quelato.

A partir dos espectros Raman das amostras aquecidas a diferentes temperaturas foi possível verificar que as amostras preparadas em duas etapas apresentavam a forma cristalina tetragonal a partir de 500°C, enquanto as amostras preparadas em uma única etapa mostraram a forma tetragonal apenas a partir de 600°C. Porém, através dos testes catalíticos, foi observado que as amostras calcinadas (cristalinas) não tiveram alterações em sua atividade catalítica em relação às amostras aquecidas a temperaturas mais baixas (forma amorfa), o que nos leva a pensar que a forma cristalina não influi na atividade do catalisador.

Verificou-se que as amostras que apresentaram maior atividade catalítica foram aquelas preparadas em uma única etapa.

1. Introdução

A produção industrial é na sua maioria baseada em processos catalíticos. Grande parte dos produtos químicos manufaturados envolve pelo menos uma etapa em que está presente um catalisador. Por esse motivo é difícil imaginar a indústria sem o emprego de catalisadores [1].

Em diversas reações de conversão de hidrocarbonetos obtidos de derivados de petróleo, como alquilação de parafinas, olefinas e compostos aromáticos, craqueamento de parafinas de cadeia longa e isomerização de alcanos, pode-se utilizar sólidos ácidos como catalisadores. Porém, como necessitam de elevada temperatura para serem ativos, são considerados pouco seletivos [2].

Está presente nas pautas de pesquisa a busca de catalisadores de alta acidez que sejam ativos a temperaturas não tão elevadas. Entre esses catalisadores podemos destacar os óxidos metálicos sulfatados.

1.1. Catalisadores

Os catalisadores são substâncias que, geralmente como resultado de uma ligação química com um ou mais reagentes, aumentam a taxa de conversão sem ser consumido em grau significativo. A produção de catalisadores requer grande conhecimento no método de preparação para se obter sucesso do mesmo, pois pequenas mudanças provocam grandes efeitos no desempenho do catalisador [1].

É importante enfatizar que na definição de catalisador somente são levados em conta materiais que influenciam a velocidade da reação. Assim, calor, luz, eletricidade ou energia obtida por desintegração ou fissão nuclear, são excluídos [3].

1.2. Sólidos Superácidos

Os superácidos despertam grande interesse em várias áreas, particularmente em síntese orgânica, os quais atuam como catalisadores, pois se tornou possível preparar carbocátions estáveis em soluções, que antes só eram observáveis em fase gasosa. Muitas reações envolvendo hidrocarbonetos se tornaram extremamente simples com a utilização de superácidos, como por exemplo, a ativação de metano, uma molécula considerada geralmente inerte, para a reação de oligocondensação eletrofílica. [4]

O termo “superácido” apareceu pela primeira vez na literatura química em 1927, num artigo de Connant e Hall [5]. Gillespie [6,7] foi quem propôs uma definição arbitrária, mas amplamente aceita de superácidos, como sendo qualquer sistema ácido mais forte que o ácido sulfúrico 100%.

A definição de superácidos dada por Gillespie refere-se apenas à ácidos de Brönsted. Para ácidos de Lewis, a definição foi estendida [8], sendo considerados superácidos de Lewis aqueles mais fortes que cloretos de alumínio.

1.3. Óxidos metálicos sulfatados

A natureza da alta acidez de óxidos metálicos sulfatados é tema de discussão. Nestes óxidos metálicos sulfatados estão presentes tanto sítios ácidos de Lewis quanto sítios ácidos de Brönsted, criados ou já existentes, cuja acidez é aumentada pela presença de sítios ácidos de Lewis fortes, vizinhos.

A presença de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis nos óxidos metálicos é defendida por alguns autores como Komarov et al. [9] e Nascimento et al. [10], enquanto outros autores, como Jin et al. [11], Bensitel et al. [12], reportam que existem apenas sítios ácidos de Lewis muito fortes no ZrO_2 sulfatado.

Alguns óxidos metálicos sulfatados pertencem a um grupo de materiais chamados de superácidos.[13,14] A importância de pesquisas envolvendo superácidos é relacionada com a utilização destes materiais para a conversão de

inúmeros compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos derivados do petróleo.[15]

A acidez dos óxidos metálicos sulfatados depende de vários fatores: a natureza do óxido, as condições de preparação e ativação do óxido, etc.

1.4. Óxido de Zircônio

O zircônio é um metal cinza prateado, que pode ocorrer na tonalidade azul escura, dúctil, refratário, com elevada resistência à tração, alta dureza e resistente à corrosão. Na tabela periódica de elementos químicos, está situado no grupo IV e tem as seguintes características: símbolo Zr; número atômico (Z) 40; massa atômica (MA) 91,224 u; massa específica 6,4 g/cm³; energia de ionização 659,2 KJ/mol; ponto de fusão 1.850°C; ponto de ebulição 4.377°C; raio atômico 155pm; eletronegatividade 1,33; e distribuição eletrônica 2-8-18-10-2. Seu estado físico é apresentado na forma sólida. [16]

É possível que formas de zircônio sejam conhecidas desde os tempos bíblicos, mas somente em 1789 o químico alemão M. H. Klaproth isolou o óxido do elemento zircônio de um mineral proveniente do Ceilão (atualmente Sri Lanka), conhecido como zircão ou zirconita (ZrSiO₄). A origem do nome zircônio é uma derivação do árabe, *zargun*, que significa cor dourada, que é uma característica do silicato. [16]

Em 1824, o químico J.J. Berzelius isolou o metal por redução de K₂ZrF₆ com potássio, embora de forma ainda impura, sendo que a obtenção da primeira amostra dúctil do metal, com razoável grau de pureza, aconteceu na Alemanha em 1914, realizada por Lely e Hamburger. Em 1925, foi desenvolvido pelos pesquisadores Van Arkel e de Boer o primeiro processo de refinação na busca de um zircônio mais puro. [16]

O minério zirconita é a principal fonte de zircônio, que também é encontrado em ocorrências de baddeleyta (óxido de zircônio) e de caldasito ou zirkita (mistura de óxido e silicato de zircônio). No Brasil, as reservas brasileiras de minério de zircônio referem-se à zirconita e caldasito. As ocorrências de

zirconita apresentam-se associadas aos depósitos de areias ilmeno-monazíticas. Representando 3,4% do total, as reservas brasileiras oficialmente reconhecidas somam 2.226 mil t e estão distribuídas nos seguintes Estados: Amazonas (1.657,5 t), Bahia (92,4 mil t), Minas Gerais (94,3 mil t), Paraíba (210,4 mil t), Rio de Janeiro (115,5 mil t), Rio Grande do Norte (40,0 mil t), São Paulo (9,3 mil t) e Espírito Santo (5,7 mil t).[16]

A maior parte do consumo de zirconita está voltada para os setores cerâmicos de revestimento, metalurgia e fundição. Na área de catálise, o interesse no ZrO_2 está baseado na sua aplicação como suporte catalítico e catalisador.

1.5. Óxido de Zircônio Sulfatado

Entre os óxidos metálicos sulfatados (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2), verificou-se que o ZrO_2 é o que tem a maior acidez, chegando a ser considerado como um superácido.[2]

O esquema a seguir mostra que a força dos sítios ácidos de Lewis é devida ao efeito indutivo exercido pelo sulfato sobre o cátion metálico, que fica mais deficiente em elétrons. O aumento da força dos sítios ácidos de Lewis leva por sua vez ao aumento da força dos sítios ácidos de Brønsted, como mostrado abaixo.

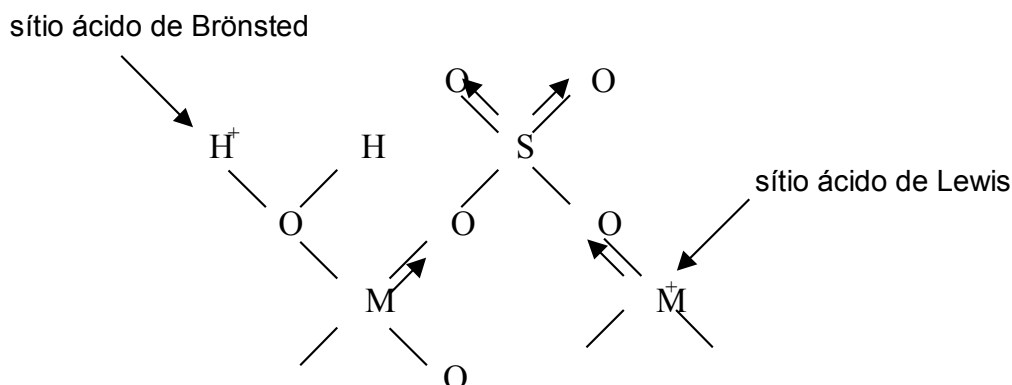


Figura 1. Representação dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.

Muitos trabalhos demonstram que a acidez de Brönsted é de grande importância para a atividade catalítica do ZrO_2 sulfatado.[17,18] A formação de sítios ácidos de Brönsted seria favorecida em amostras com maior teor de sulfato, mas outros fatores como o grau de hidratação, o método de preparação e a temperatura de ativação são também importantes.[17,19]

Neste trabalho, serão exploradas as várias condições experimentais que levem à obtenção de um catalisador mais ácido e, conseqüentemente, mais eficiente na reação de isomerização do n-hexano.

1.6. Caracterização do Óxido de Zircônio Sulfatado

Um fator importante no estudo de um catalisador e na compreensão da relação entre sua estrutura e a atividade catalítica é a caracterização da amostra, o que inclui estudos da composição química, da estrutura, da estabilidade térmica e da natureza dos sítios ativos.

Para estudo dos catalisadores, as técnicas físico-químicas são as mais empregadas, entre elas as técnicas espectroscópicas.

A espectroscopia vibracional é, talvez, a técnica espectroscópica mais importante do ponto de vista químico, porque fornece informações sobre a estrutura de moléculas, como a geometria molecular, a força das ligações químicas, a identificação de grupos funcionais e também as interações intermoleculares.

A espectroscopia vibracional é geralmente dividida entre a espectroscopia de absorção no infravermelho e a espectroscopia Raman. Ambas envolvem transições vibracionais, porém, pelo fato de serem processos físicos diferentes, os espectros obtidos não são necessariamente coincidentes.[20]

A espectroscopia no infravermelho é geralmente obtida por absorção e sob este aspecto pode-se dizer que ela consiste num fenômeno de ressonância, onde entre várias radiações incidentes numa amostra somente algumas são absorvidas, aquelas para as quais a energia do fóton é idêntica a de uma

transição possível (permitida por dipolo elétrico) na molécula. Assim, a absorção ocorre quando a frequência de oscilação do campo elétrico da radiação incidente for a mesma da frequência da oscilação do momento dipolar de um modo vibracional da molécula. [20]

O efeito Raman é um fenômeno de espalhamento inelástico de luz. Um fóton incidindo numa molécula é aniquilado e após a perturbação da molécula, nesta colisão, um fóton com frequência diferente é gerado, sendo espalhado em qualquer direção. Este mecanismo é mais complexo do que no infravermelho e envolve a interação do campo elétrico da radiação incidente com o momento dipolar induzido na molécula por este campo. [20]

A principal utilização da espectroscopia Raman na caracterização de catalisadores está centrada na possibilidade de determinação de diferentes formas cristalinas. Já a espectroscopia de absorção no infravermelho tem seu uso focalizado na determinação de sítios ácidos.

Outra técnica que também é utilizada na caracterização de catalisadores é a análise termogravimétrica, através da qual é possível estudar a perda de massa de sulfato que ocorre com o aumento da temperatura.

Uma outra forma de analisar um catalisador é pela medida de sua atividade catalítica. Para o Óxido de Zircônio Sulfatado a proposta é fazer este estudo através da reação de isomerização de n-hexano, que é uma reação que necessita de sítios de acidez elevada.

2. Objetivos

O objetivo geral proposto para este projeto é investigar as propriedades superácidas dos óxidos metálicos sulfatados na reação de isomerização de alcanos. Uma aplicação prática de grande importância industrial é a necessidade da transformação de hidrocarbonetos não ramificados em ramificados, pois estes últimos conferem maior octanagem à gasolina e outros combustíveis derivados do petróleo.

O objetivo específico do estágio é a preparação e caracterização de óxido de zircônio sulfatado, variando-se as condições de preparo e de ativação, além de testar os materiais preparados como catalisadores em reações que necessitam de sítios de elevada acidez, como a isomerização de n-hexano.

Na busca para determinar quais características do catalisador levam à maior atividade catalítica, será feita a caracterização dos materiais preparados pelas seguintes técnicas:

- i) análise termogravimétrica, para verificar a faixa de temperatura de perda de sulfato e quantos tipos de sulfato estão presentes;
- ii) espectroscopia no infravermelho, para determinar as estruturas dos sulfatos ligados aos óxidos;
- iii) espectroscopia Raman, para verificar a forma cristalina e o grau de cristalinidade das amostras;
- iv) medida da atividade catalítica dos materiais preparados em reações de isomerização de n-hexano.

3. Materiais e métodos

3.1. Materiais

Na preparação do catalisador ZrO_2 sulfatado foram utilizados os seguintes reagentes: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 0,5mol/L e NH_4OH 4,5 mol/L.

Nas reações de teste catalítico foi utilizado n-hexano e os gases oxigênio e nitrogênio.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação do Óxido de Zircônio Sulfatado

As amostras de ZrO_2 sulfatado foram preparadas seguindo duas descrições da literatura: preparação do óxido e sua posterior sulfatação, ou efetuando-se a sulfatação durante o preparo do óxido.

Na primeira, a hidrólise do reagente de partida, o oxicloreto de zirconila, ocorre em uma etapa, enquanto a sulfatação ocorre numa etapa posterior, depois que o Óxido de Zircônio está formado. Já na segunda, a hidrólise do cloreto de zirconila ocorre na mesma etapa da sulfatação.

Foram preparadas quatro amostras de ZrO_2 , onde foram realizadas algumas variações no preparo.

A seguir são descritos os procedimentos realizados, separados conforme o número de etapas do processo de preparação:

3.2.1.1. Preparação em duas etapas

➤ Amostra 1

Diluiu-se $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ em água e adicionou-se gota a gota solução NH_4OH 4,5 mol/L, formando-se um precipitado gelatinoso branco. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado para eliminação do cloreto e colocado para secar na mufla por 24 horas a 120°C.[21]

A sulfatação foi realizada deixando-se a amostra de ZrO_2 em agitação por vinte minutos em solução de H_2SO_4 0,5mol/L. O composto foi filtrado, sem lavar, e secado na mufla por 24 horas a 120°C.

➤ Amostra 2

O início do procedimento foi idêntico ao procedimento da amostra 1, porém antes do processo de lavagem para eliminação do cloreto, o precipitado formado foi deixado em refluxo por 6 horas a 90°C, na solução de H_2SO_4 , para depois ser colocado para secar na mufla, também por 24 horas a 120°C. O processo de sulfatação não teve variações.

3.2.1.2. Preparação em uma etapa

➤ Amostras 3

O procedimento é o mesmo utilizado na preparação em duas etapas, porém, antes de secar o óxido na mufla, fez-se a sulfatação com solução de H_2SO_4 0,5mol/L.[22,23,24]

Após a adição de ácido sulfúrico, a mistura foi colocada em banho-maria durante uma semana a temperatura de aproximadamente 60-70°C e posteriormente, seca na mufla a 120°C por 24 horas.

➤ Amostra 4

O procedimento utilizado para a sulfatação da amostra 4 foi idêntico ao da amostra 3, porém a forma de secagem foi diferente. A amostra 4 foi deixada por 80 minutos sobre a chapa de aquecimento a 80°C e com agitação. Essa amostra também foi seca por 24 horas a 120°C na mufla.

3.2.2. Caracterização

A caracterização das amostras em estudo foi realizada através de análises termogravimétricas, espectros no Infravermelho e Raman e de testes catalíticos de isomerização de n-hexano.

3.2.2.1. Análise termogravimétrica

Utilizou-se um aparelho Shimadzu TGA-50, localizado no Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas em atmosfera de Nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min., numa faixa de temperatura de 25-900°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

3.2.2.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho

Utilizou-se o aparelho Shimadzu FT-IR 8201, localizado no Departamento de Química – UFSC. A região espectral observada foi de 400-4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e os espectros foram obtidos com as amostras diluídas em pastilhas de KBr.

3.2.2.3. Espectroscopia Raman

Utilizou-se o aparelho Renishaw Raman System 3000, localizado no Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP, São Paulo. Utilizou-se como fonte de excitação um laser de He-Ne (Spectra Physics). As amostras estavam na forma de pó compactado, sem diluição.

3.2.2.4. Teste catalítico: isomerização do n-hexano

As reações foram efetuadas com o reagente em fase gasosa, sob fluxo contínuo, utilizando-se nitrogênio como gás diluente. Os resultados foram analisados num cromatógrafo Shimadzu GC-14B, com coluna CBP1 apolar e detector de ionização de chama. A ativação da amostra foi realizada “in situ”, isto é, com o catalisador no reator onde será feita a reação. O aquecimento foi controlado através de um módulo de medição e aquecimento MQSCF-03 PID da Microquímica, acoplado a um microcomputador, que permitia o controle e medida da temperatura, sendo que havia dois termopares, um no forno e o outro próximo do leito catalítico. O reagente contido no saturador foi diluído em nitrogênio. Controlou-se a temperatura do saturador através de um banho termostatzado, de forma que a pressão de vapor do reagente pôde ser ajustada em 80 mmHg.

3.2.2.4.1. Ativação do catalisador

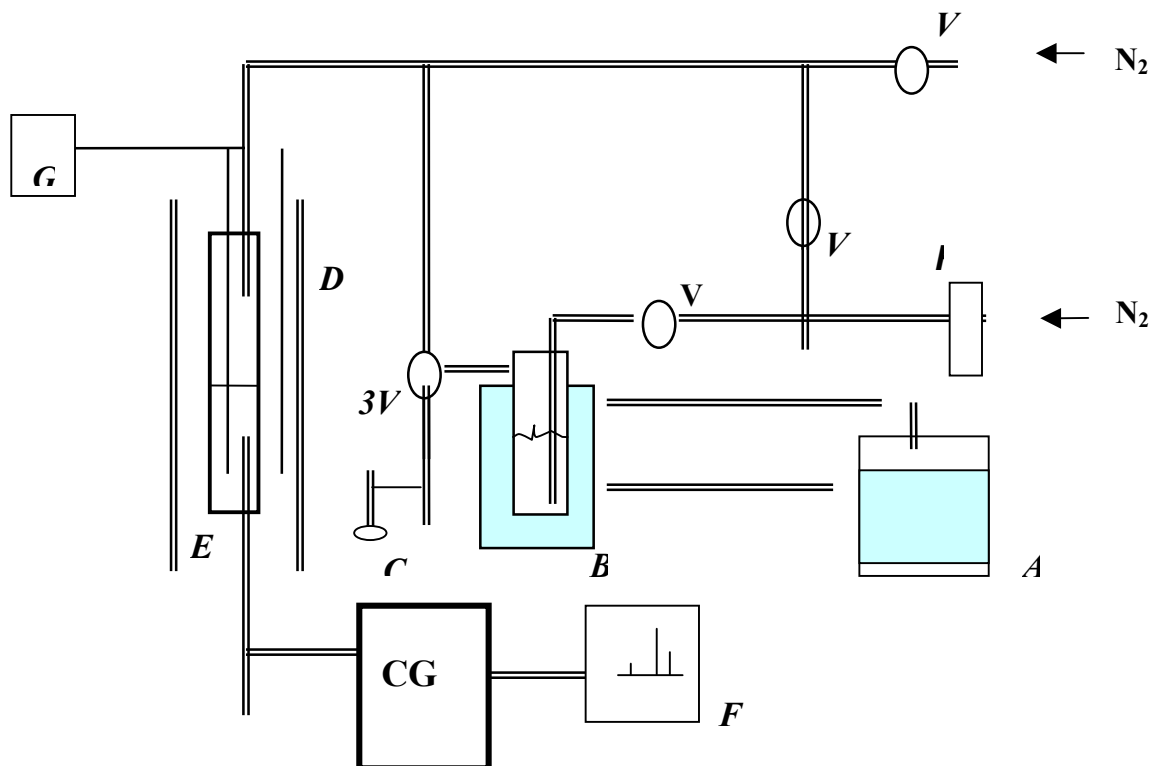
A ativação catalítica foi realizada “in situ” e consistiu no aquecimento da amostra a 400°C por 3 horas sob fluxo de nitrogênio. Desligou-se o aquecimento, esperou-se a temperatura atingir o valor desejado para a reação. Cessou-se a passagem de nitrogênio, dando início à reação com a passagem da mistura nitrogênio/n-hexano.

3.2.2.4.2. *Reação de isomerização do n-hexano*

As reações foram feitas com 100 mg do catalisador, sendo o fluxo da mistura n-hexano/nitrogênio de 2,5 cm³/min e a temperatura do saturador 10°C. O fluxo foi medido na entrada dos reagentes, com auxílio de um bolhômetro. Os produtos gasosos foram coletados na saída do reator em intervalos de tempo regulares, utilizando-se seringas, sendo então injetadas no cromatógrafo.

Foram feitas duas variações na temperatura das reações: 70 e 100°C, porém nenhum outro parâmetro da reação foi alterado.

3.2.2.4.3. Esquema da linha reacional utilizada



- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| A – Banho termostatzado; | G – Termopar; |
| B – Saturador; | H – Peneira molecular; |
| C – Medidor de fluxo; | CG – cromatógrafo; |
| D – Forno; | 3V – Válvula de 3 vias; |
| E – Reator; | V – Válvulas simples; |
| F – Registrador; | |

Figura 2. Representação esquemática da linha reacional.

4. Resultados e discussão

4.1. Análise termogravimétrica

Os resultados das análises termogravimétricas realizados para as amostras de ZrO_2/SO_4 encontram-se nas Figuras 3, 4, 5 e 6.

Observam-se perdas de massa devido à água a temperaturas abaixo de 300°C e perdas de massa devido ao sulfato na faixa de temperatura de 600 - 900°C . Algumas amostras (Am. 3 e 4) apresentam apenas um pico de saída do sulfato, a ca. 700°C , enquanto outras (Am. 1 e 2) apresentam dois picos, um a ca. 660°C e outro, bem largo, com máximo a ca. 750°C , estendendo-se até 900°C .

A porcentagem de sulfato presente nas amostras, obtida a partir das análises termogravimétricas foi: Am. 1 – 5,5%; Am. 2 – 7%, Am. 3 – 8%; Am. 4 – 7%.

4.1.1. Figuras

Gráficos com termograma e curva de primeira derivada das amostras 1, 2, 3 e 4.

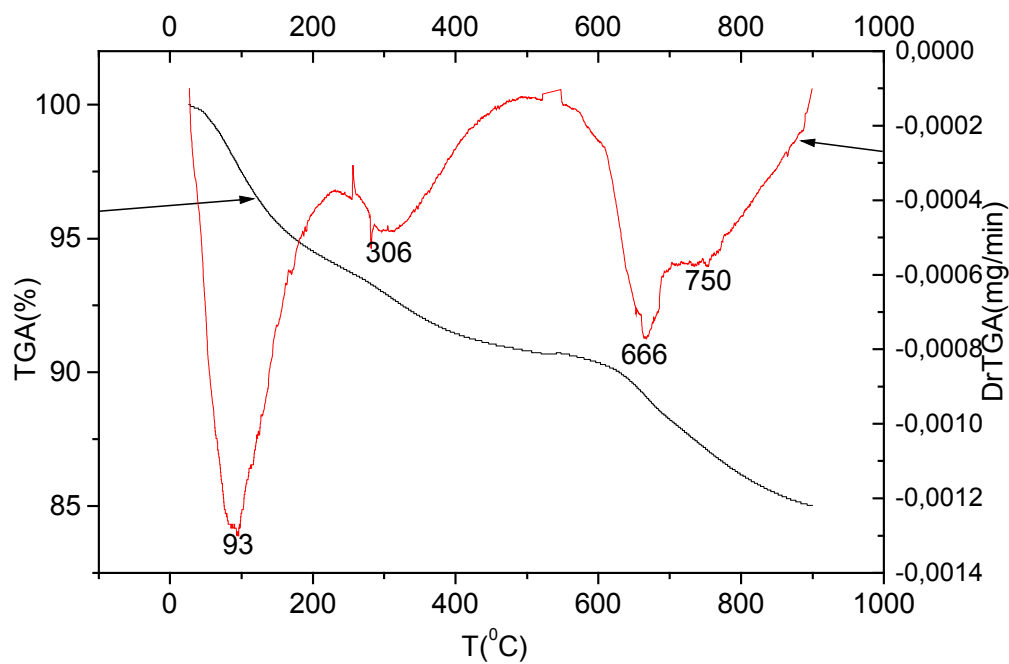


Figura 3. Termograma e curva de primeira derivada da amostra 1.

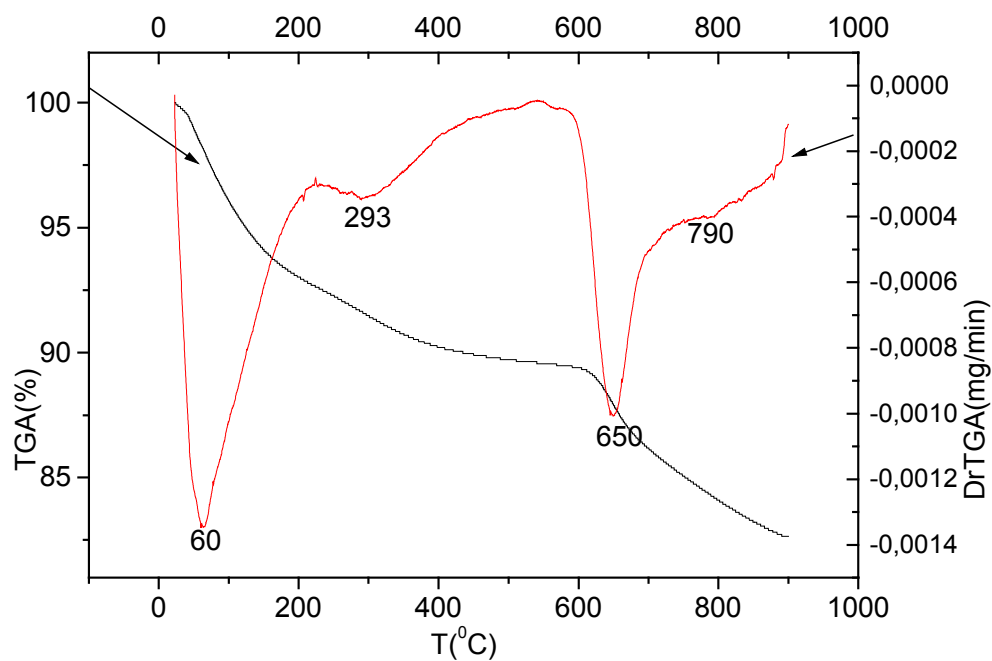


Figura 4. Termograma e curva de primeira derivada da amostra 2.

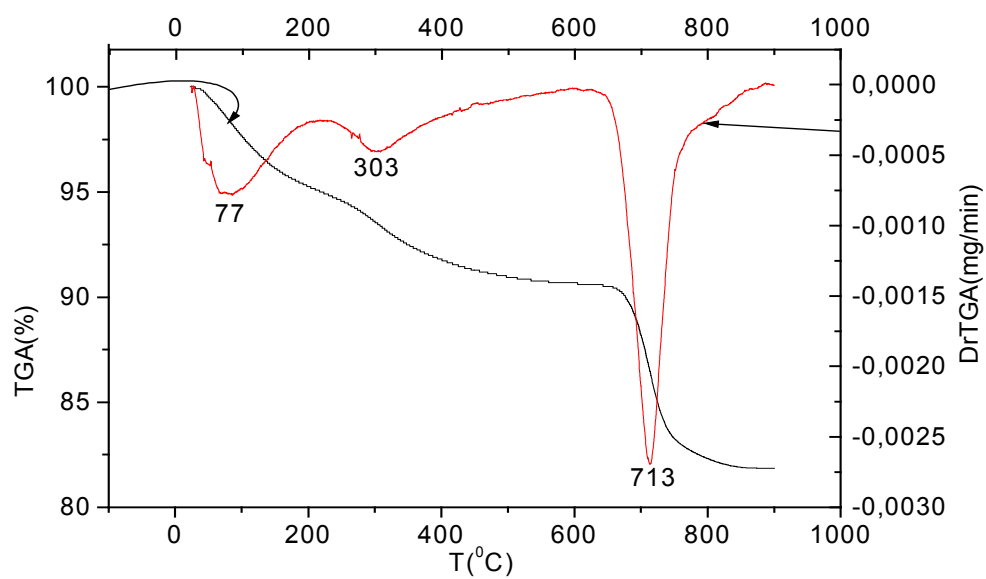


Figura 5. Termograma e curva de primeira derivada da amostra 3.

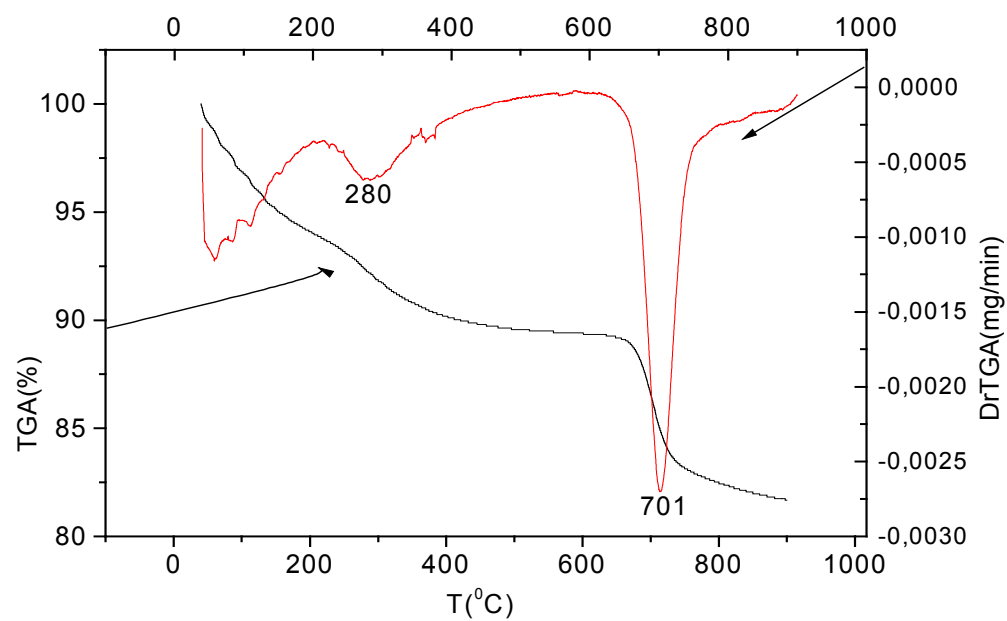


Figura 6. Termograma e curva de primeira derivada da amostra 4.

4.2. Espectroscopia no Infravermelho

As amostras de ZrO_2/SO_4 apresentam bandas no Infravermelho características do sulfato coordenado. Na figura abaixo são mostradas as estruturas do sulfato livre (A), que tem simetria T_d e do sulfato coordenado na forma quelato (B) e na forma ponte (C), ambos com simetria C_{2v} .

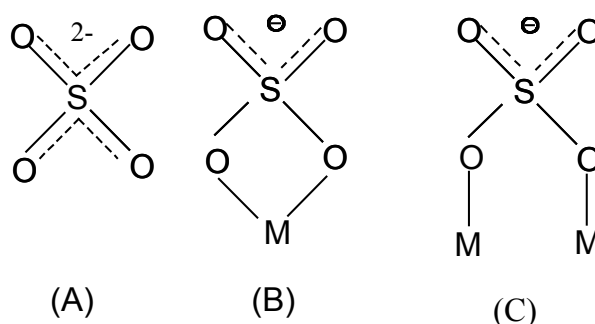


Figura 7. Estruturas do íon sulfato.

Os espectros de absorção no infravermelho de todas as amostras (Figuras 8 e 9) apresentaram bandas entre 1300 e 990 cm^{-1} , as quais são atribuídas aos modos vibracionais do sulfato.

A banda em cerca de 1220 cm^{-1} presente em todas as amostras é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação $\text{S}=\text{O}$ e a banda em cerca de 1130 cm^{-1} ao estiramento simétrico da ligação $\text{S}=\text{O}$. A banda em cerca de 1050 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação $\text{S}-\text{O}$. Todas as amostras apresentar uma banda em cerca de $996\text{-}1002\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento simétrico da ligação $\text{S}-\text{O}$. Todas estas bandas são referentes ao sulfato ligado ao óxido metálico na forma quelato.

Na região de baixa frequência (abaixo de 1000 cm^{-1}) observa-se absorção muito intensa do ZrO_2 .

Também se encontram bandas na faixa de 1626 cm^{-1} e bandas largas na região de 3500 cm^{-1} correspondentes à água presente no ZrO_2 .

As figuras foram agrupadas conforme o método de preparo. As amostras 1 e 2 foram preparadas em duas etapas, as amostras 3 e 4 tiveram seu preparo em uma única etapa.

4.2.1. Figuras

Espectros de absorção no infravermelho das amostras 1, 2, 3 e 4.

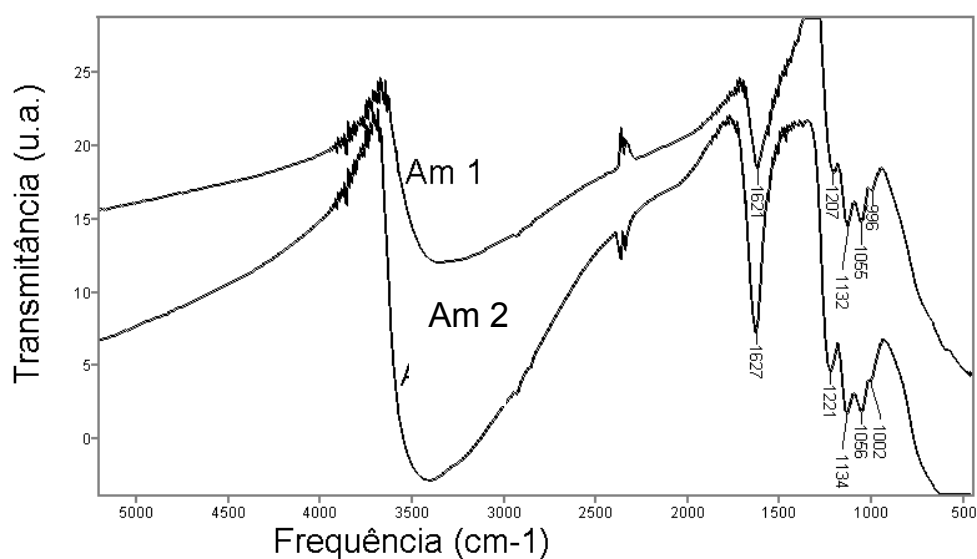


Figura 8. Espectro no infravermelho das amostras 1 (Am1) e 2 (Am2).

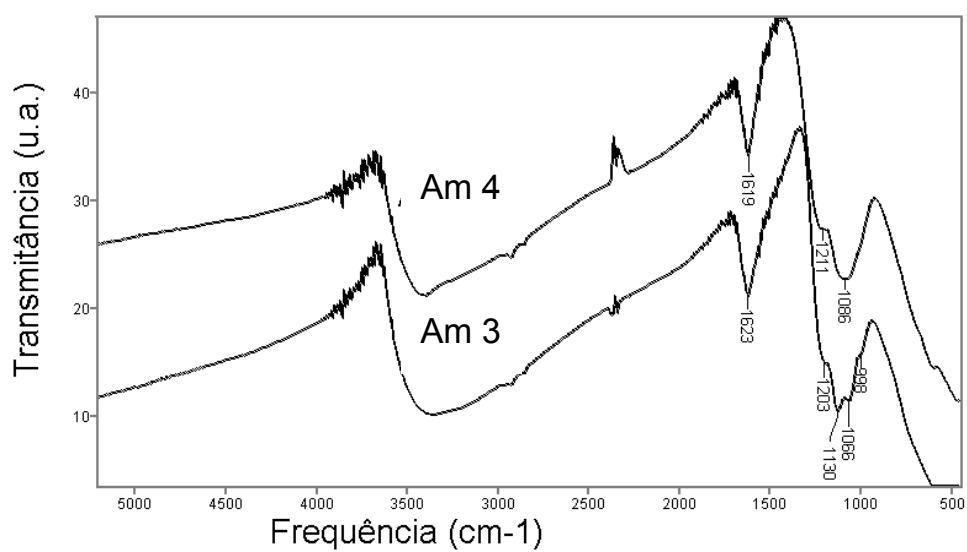


Figura 9. Espectro no infravermelho das amostras 3 (Am3) e 4 (Am4).

4.3. Espectroscopia Raman

Para a realização dos espectros Raman foram utilizadas as amostras 1, 2, 3 e 4, aquecidas a diferentes temperaturas.

A amostra 1 foi aquecida apenas a 400 e 500°C. A amostra 2, 3 e 4 foram aquecidas a 400, 500 e 600°C.

O óxido de zircônio é encontrado nas formas cristalinas tetragonal e monoclinica, e também na forma amorfa. A forma cristalina tetragonal tem bandas no espectro Raman em 270, 315, 455, 602 e 645 cm^{-1} e a forma monoclinica tem bandas em 192, 335, 347, 382, 476 (forte), 617 e 638 cm^{-1} [25].

Através da espectroscopia Raman foi possível detectar quais amostras são amorfas e quais estão na forma tetragonal. As amostras aquecidas a temperaturas mais elevadas são as que passaram da forma amorfa para a forma tetragonal, já que as bandas na região de 270-275, 315-320, 460-470, 602-606 e 640-646 cm^{-1} são características desta forma cristalina.

Para a amostra 1, a temperatura de 500°C foi suficiente para a mudança de fase amorfa→tetragonal. As amostras 3 e 4 alcançaram a forma cristalina tetragonal quando aquecidas a 600°C. Já a amostra 2, na temperatura de 500°C apresentou algumas bandas características da forma cristalina tetragonal, porém à 600°C essas bandas são mais intensas.

As amostras que foram aquecidas a 120 e 400°C, mais as amostras 3 e 4 a 500°C, apresentam espectros característicos da forma amorfa.

A amostra 2 aquecida a 600°C apresentou, além das bandas da forma tetragonal, bandas em 386, 474 e 536 cm^{-1} , atribuídas à forma monoclinica.

4.3.1. Figuras

Espectros Raman das amostras 1, 2, 3 e 4, aquecidas a diferentes temperaturas.

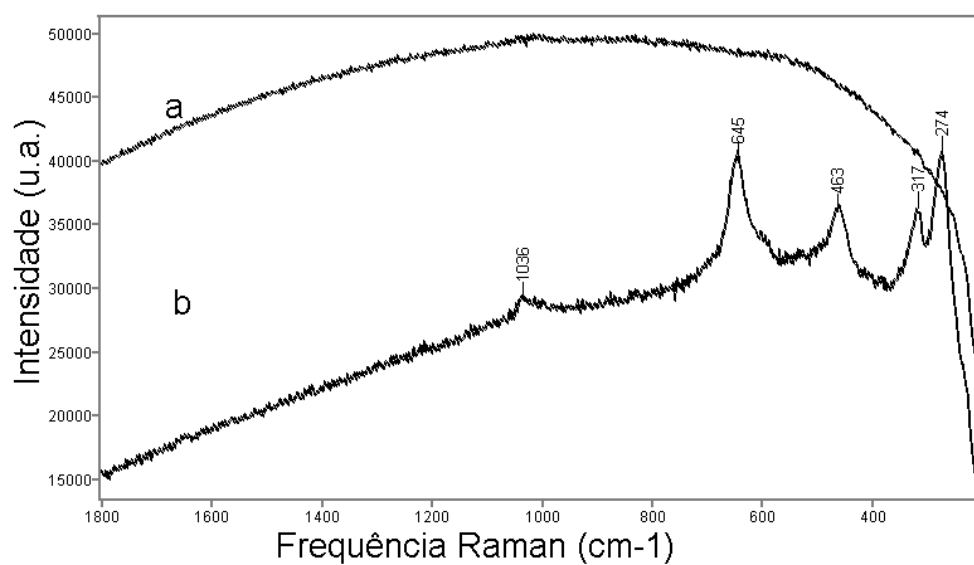


Figura 10. Espectros Raman da amostra 1 a (a) 400°C e (b) 500°C.

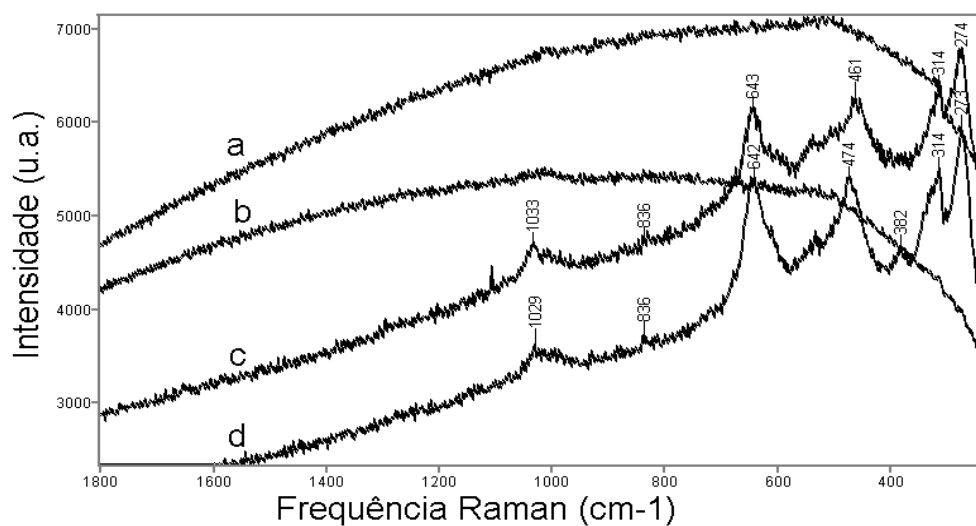


Figura 11. Espectros Raman da amostra 2 a (a) 120°C, (b) 400°C, (c) 500°C e (d) 600°C.

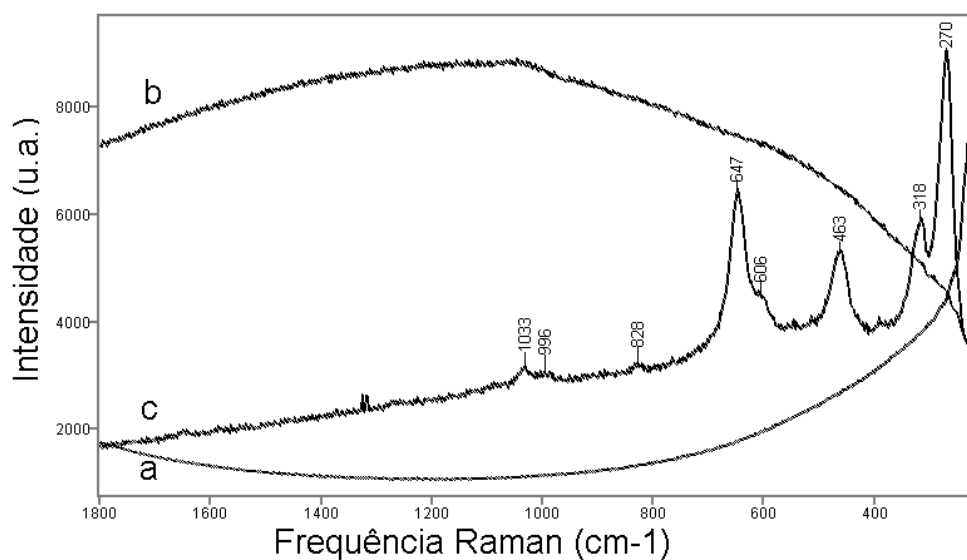


Figura 12. Espectros Raman da amostra 3 a (a)400°C, (b)500°C e (c)600°C

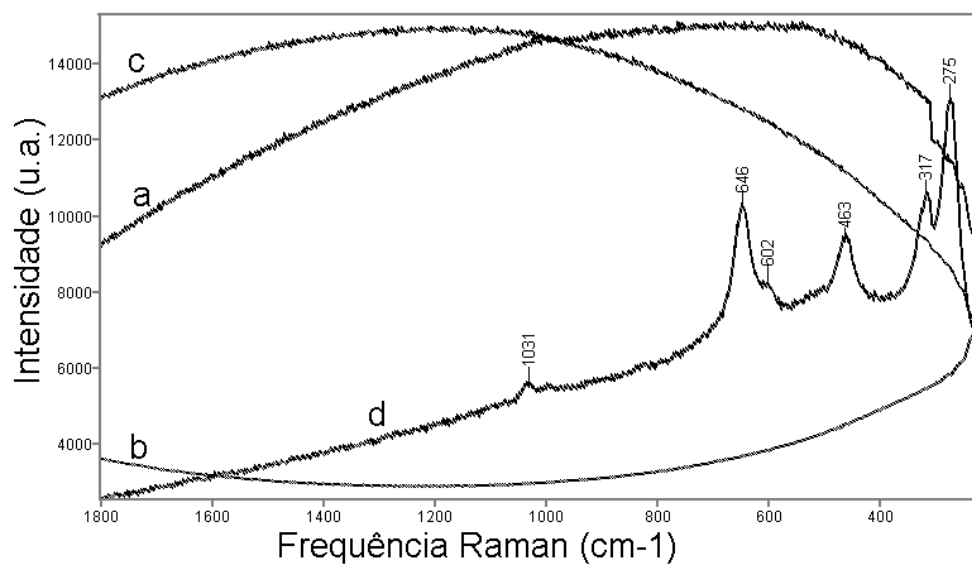


Figura 13. Espectros Raman da amostra 4 a (a)120°C, (b)400°C, (c)500°C e (d)600°C.

4.4. Testes catalíticos

As reações de isomerização de n-hexano foram feitas nas mesmas condições para todas as amostras. A variação feita foi na temperatura em que se realizou a reação: 70 e 100°C.

A amostra 3 foi a que apresentou maior atividade catalítica, com conversão máxima de 16,19% na reação a 70°C. Porém, na reação a 100°C, a conversão máxima foi de apenas 5,08%.

Considerando a área das curvas de conversão, as amostras 3 e 4 apresentaram os maiores valores de conversão.

As amostras 1, 2 e 4 apresentaram maior atividade catalítica nas reações realizadas a 100°C, com conversão máxima de 6,75%, 6,63% e 7,75%, respectivamente.

As amostras 3 e 4 tiveram um comportamento mais estável nas reações realizadas a 100°C, e menos estáveis, com pontos mais irregulares, nas reações a 70°C. As amostras 1 e 2 tiveram um comportamento semelhante nas duas temperaturas de reação, os quais não foram comportamentos estáveis.

As amostras foram aquecidas a temperaturas mais elevadas para testar a influência da forma cristalina na atividade catalítica. Amostras aquecidas a 400, 500 e 600°C, que apresentaram bandas características da fase cristalina tetragonal no espectro Raman, não tiveram alterações em sua atividade catalítica em relação às amostras aquecidas a temperaturas mais baixas, o que nos leva a pensar que a forma cristalina não influi na atividade do catalisador.

4.4.1. Figuras

Gráficos dos testes catalíticos das amostras 1, 2, 3 e 4, nas reações a 70 e 100°C, representando as porcentagens de conversão de n-hexano.

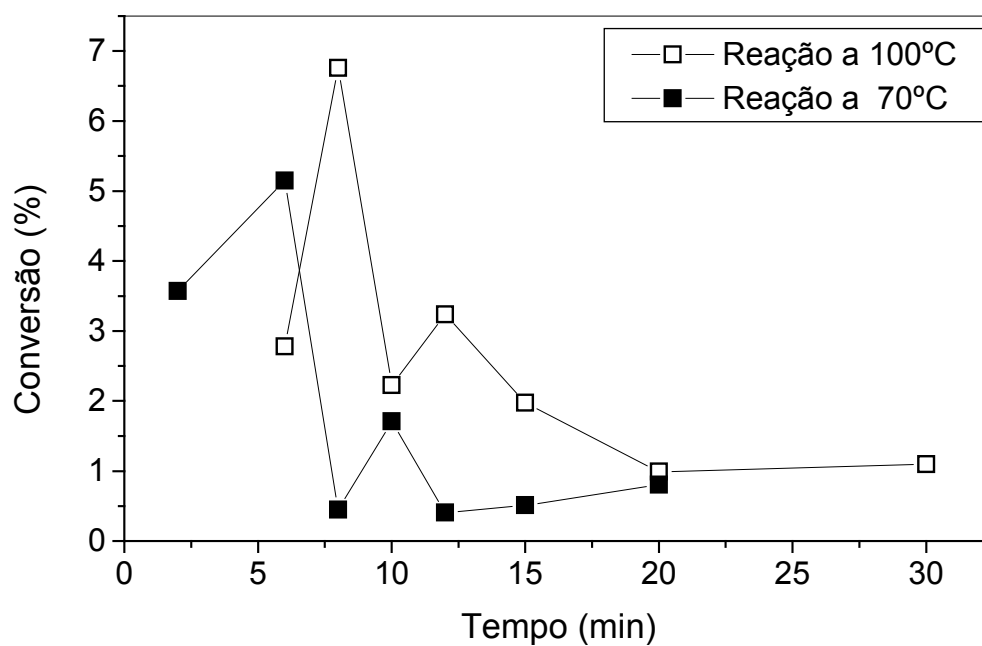


Figura 14. Gráfico das porcentagens de conversão nos testes da amostra 1.

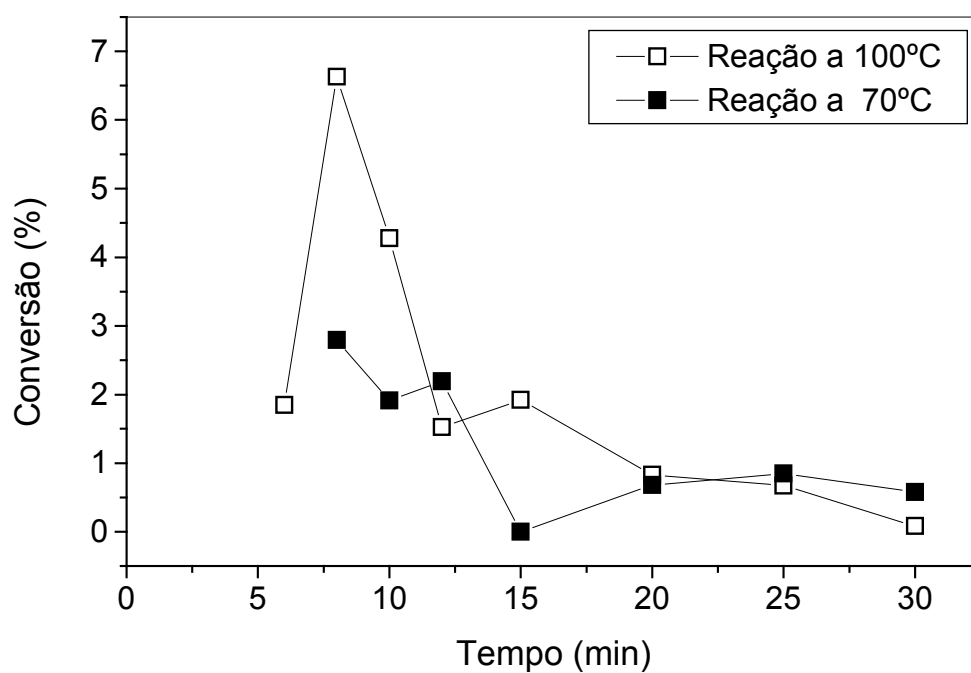


Figura 17. Gráfico das porcentagens de conversão nos testes da amostra 2.

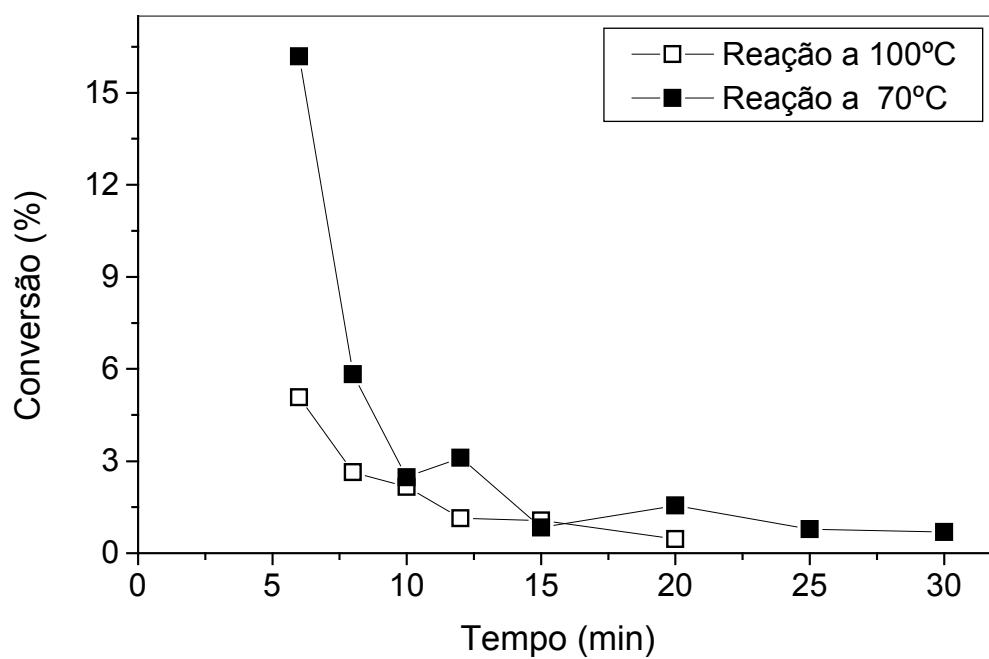


Figura 15. Gráfico das porcentagens de conversão nos testes da amostra 3.

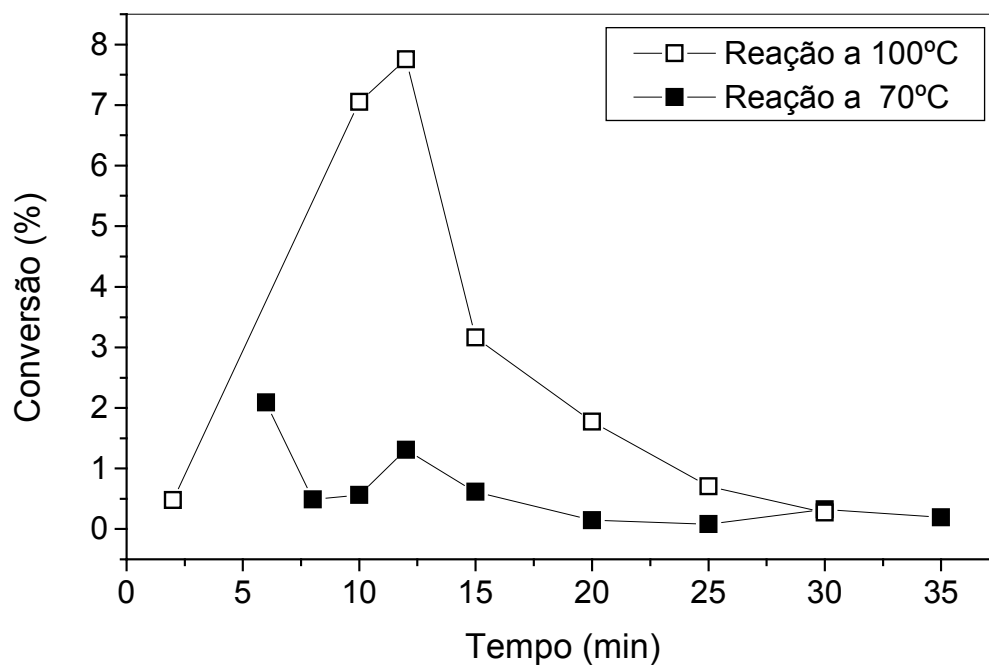


Figura 16. Gráfico das porcentagens de conversão nos testes da amostra 4.

5. Conclusões

As atividades realizadas consistiram na preparação de amostras do catalisador ZrO_2/SO_4 e suas caracterizações por análises termogravimétricas, espectros no infravermelho e espectros Raman e medida de atividade catalítica.

Antes do preparo das amostras, foi feito um estudo sobre diferentes métodos de preparação, sobre quais seriam mais interessantes e quais poderiam dar melhores resultados. Foram preparadas quatro amostras diferentes, seguindo basicamente dois modos de preparo.

Verificou-se nas análises termogravimétricas que as amostras 1 e 2, que foram preparadas em duas etapas apresentaram duas regiões de perda de sulfato, enquanto as amostras 3 e 4, que foram preparadas em uma etapa, apresentaram apenas um pico de perda de sulfato.

A partir na análise espectroscópica, foi possível observar que algumas das amostras aquecidas a 500 e 600°C mudaram da fase amorfa para a fase cristalina tetragonal. Porém, estas amostras cristalinas não apresentaram atividade catalítica diferente das amostras que não foram aquecidas à temperatura mais alta (i.e., amostras amorfas). Deduzimos então que a fase cristalina não influenciou na atividade do catalisador.

Sobre esta relação entre a fase cristalina e a atividade do catalisador ZrO_2 sulfatado foi escrito um resumo para a reunião anual da Sociedade Brasileira de Química. [26]

Realizaram-se testes catalíticos para a isomerização do n-hexano, sendo as reações realizadas a duas diferentes temperaturas: 70 e 100°C.

Todas as amostras apresentaram atividade catalítica, sendo a amostra 3 a de maior atividade para produtos de isomerização. As amostras apresentaram maior atividade catalítica a 100°C, com exceção da amostra 3, que foi mais ativa a 70°C. Observou-se um decaimento muito rápido da conversão.

Possíveis passos na continuidade deste estudo estarão centrados na preparação de amostras que apresentem tanto maior atividade catalítica quanto maior seletividade para produtos de isomerização. Também buscar-se-á amostras que mantenham a atividade catalítica por maior espaço de tempo.

6. Bibliografia

1. Valentini, A., Dissertação de Mestrado “Estudo das propriedades eletrônicas do níquel, induzidas pelo suporte e aditivos (gama-alumina e gama-alumina/óxido de cério, através da cinética de hidrogenação competitiva benzeno/tolueno)”. Orientador Prof. Dr. L. F. D. Probst, Depto. de Química, UFSC, 1999.
2. Corma, A.; Chem. Rev., 1995, 95, 559.
3. Ciola, R.; *Fundamentos da Catálise*. Ed. Moderna: Ed. da Universidade de São Paulo, pg.6, 1981.
4. NODA, L.K.; Quím. Nova, 19(2), 1996, 135.
5. Hall, N. F.; Conant, J.B.; J. Am. Chem. Soc. 1927, 49, 3047.
6. GILLESPIE, R. J.; Pell, T. E.; Adv. Phys. Org. Chem. 9, 1972, 1.
7. GILLESPIE, R. J.; Pell, T. E.; Adv. Phys. Org. Chem. Soc. 95, 1973, 5173.
8. OLAH, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J.; Science, 206, 1979, 13.
9. Komarov, V. S.; Sinilo, M. F.; *Kinet. Catal.* 1988, 29, 701.
10. Nascimento, P.; Akrotopoulou, C.; Oszagyan, M.; Coudurier, G.; Travers, C.; Joly, J. F.; Viedrine, J. C.; IN 10TH INTERNATIONAL CONGRESS OF CATALYSIS, BUDAPEST, 1992.
11. Jin, T.; Yamaguchi, T.; Tanabe, K. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 4794.
12. Bensitel, M.; Saur, O.; Lavalley, J. C.; Morrow, B. A.. *Mater. Chem* 1988, 19, 147.
13. Hino, M.; Arata, K.; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 24, 1148.
14. Hino, M.; Arata, K.; Chem. Lett., 1979, 1259.
15. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J.; Science, 1979, 206, 13.

16. Silva, M. B. F. da, *in* Balanço Mineral Brasileiro 2001.1.
17. Chen, F. R.; Coudurier, G.; Joly, J.F.; Vedrine, J. C.; J. Catal., 1993, 143, 616.
18. Morterra, C.; Cerrato, G.; Emanuel, C.; Bolis, V.; J. Catal., 1993, 142, 349.
19. Nascimento, P.; Akrapoulou, C.; Oszagyan, M.; Coudurier, G.; Travers, C.; Joly, J. F.; Vedrine, J. C.; Stud. Surf. Sci. Catal. (New Frontiers in Catalysis), 1993, 75, 1185.
20. NODA, L. K.; Tese de Doutorado, "Caracterização do Catalisador TiO₂ Contendo Sulfato e Estudo Espectroscópico de Sua Interação com Estireno e 4-Metil Estireno. Identificação dos Oligômeros Formados na Superfície", Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Sala, 1998.
21. Noda, L. K.; Gonçalves, N. S.; Sala, O. S.; "Caracterização de sulfato de titanila por espectroscopia vibracional", Livro de Resumos da 22ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, 1999.
22. Ward, D. A.; Ko. E. I.; J. Catal. 1994, 150, 18-33.
23. Rodrigues, O.; Catal. Today. 1992, 14, 155.
24. Armendariz, B. H. C.; Tichit, R. D.; Figuéras F.; J. Catal.; 1997, 73, 345-354.
25. Bautista, F. M.; Campelo, J. m.; Garcia, A; Luna, D; Marinas, J. M.; Romero, A. A.; Colon, G.; Navio, J. A.; Macias, M.; J. Catal. 1998, 179, 483-494.
26. Borba de, S.M.; Almeida de, R. M.; Noda, L. K.; Gonçalves, N. S.; "Relação entre a estrutura cristalina e a atividade catalítica do catalisador ZrO₂/SO₄ na reação de isomerização do n-hexano", Livro de Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, 2003.